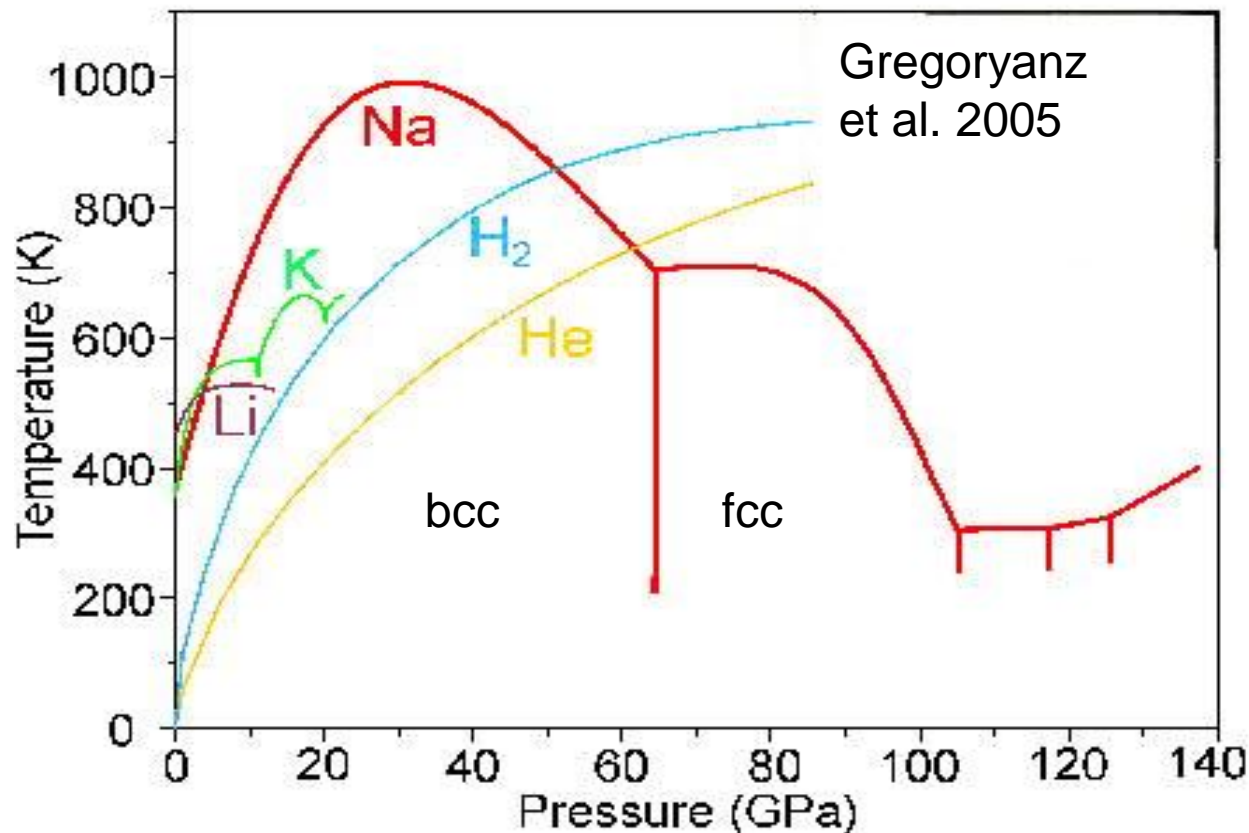


Первопринципное моделирование свойств натрия при высоких давлениях и температурах

С.В. Лепешкин (МФТИ)
М.В. Магницкая (ИФВД)
Е.Г. Максимов (ФИАН)

Аномальное поведение кривой плавления Na в очень широком интервале T и p



E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 185502 (2005)

Уравнение Клаузиса—Клапейрона:

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

- Необычно высокая T_m в максимуме
- В минимуме T_m ниже, чем при $p = 0$

Критерий Линдемана $\langle u^2(T_m) \rangle^{1/2} = Ld_{NN}$

Амплитуда тепловых колебаний атомов:

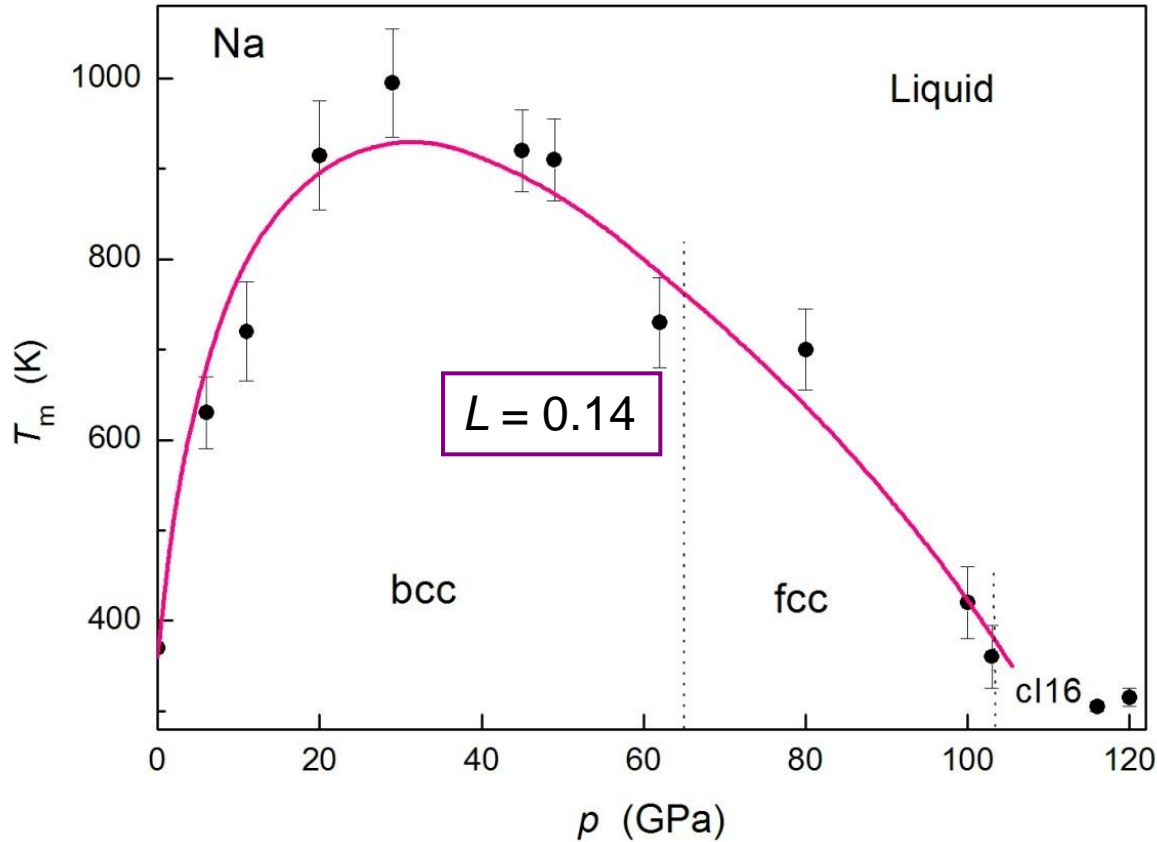
$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

Здесь $g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda})$ -- плотность состояний фононов

При высоких T $\langle u^2(T) \rangle \approx \frac{k_B T \langle \omega^{-2} \rangle}{M}$ где $\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^\infty \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2}$

Отсюда $T_m \approx \frac{L^2 d_{NN}^2 M}{k_B \langle \omega^{-2} \rangle} = \frac{AMV^{2/3}}{\langle \omega^{-2} \rangle}, \quad A = \text{const}$

Расчет кривой плавления Na



L – свободный параметр

$$T_m = \frac{AV_{at}^{2/3}M}{\langle \omega^{-2} \rangle} = \frac{\epsilon d_{at}^2 M}{k_B \langle \omega^{-2} \rangle}$$

Среднее
межатомное
расстояние:

$$d_{at} = 2r_{WS} = \left(\frac{6V_{at}}{\pi} \right)^{1/3}$$

Предварительные выводы

- Простой подход, сочетающий первопринципные расчеты динамики решетки в квазигармоническом приближении с использованием критерия Линдемана дает количественное описание поведения $T_m(p)$ Na в ОЦК и ГЦК фазах в широком интервале p и T .
- Аномальное падение T_m в Na в интервале до ~ 1 Мбар объясняется смягчением фононного спектра и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.
- Вопрос: насколько сильно на фононные частоты влияет ангармонизм?

Первопринципная молекулярная динамика

Борна–Оппенгеймера (BOMD) системы ионов и электронов

- 1. В момент времени t для фиксированной конфигурации ионов $\mathbf{R}(t)$ рассчитывается электронная структура и полная энергия

$$\frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2(t) + E_0(t) + V_{NN}(t)$$

- 2. По теореме Гелмана–Фейнмана (определение межатомных сил путем усреднения по заполненным состояниям)

вычисляются силы, действующие на ионы:

$$F_I(t) = -\frac{\partial E_0}{\partial R_I} - \frac{\partial V_{NN}}{\partial R_I}$$

- С найденными силами решаются классические ньютоновские уравнения движения для ионов:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \min_{\{\mathbf{r}\}} E^{KS}(\{\mathbf{r}\}; \mathbf{R}^N) \quad \mathbf{F}_I$$

- 4. В результате конфигурация ионов изменяется: $\mathbf{R}(t) \rightarrow \mathbf{R}(t + \Delta t)$. Для новой конфигурации выполняется шаг 1 и т.д

- Таким образом, в методе BOMD на каждом временном шаге выполняется минимизация функционала электронной плотности $E_0[n(\mathbf{r})]$:

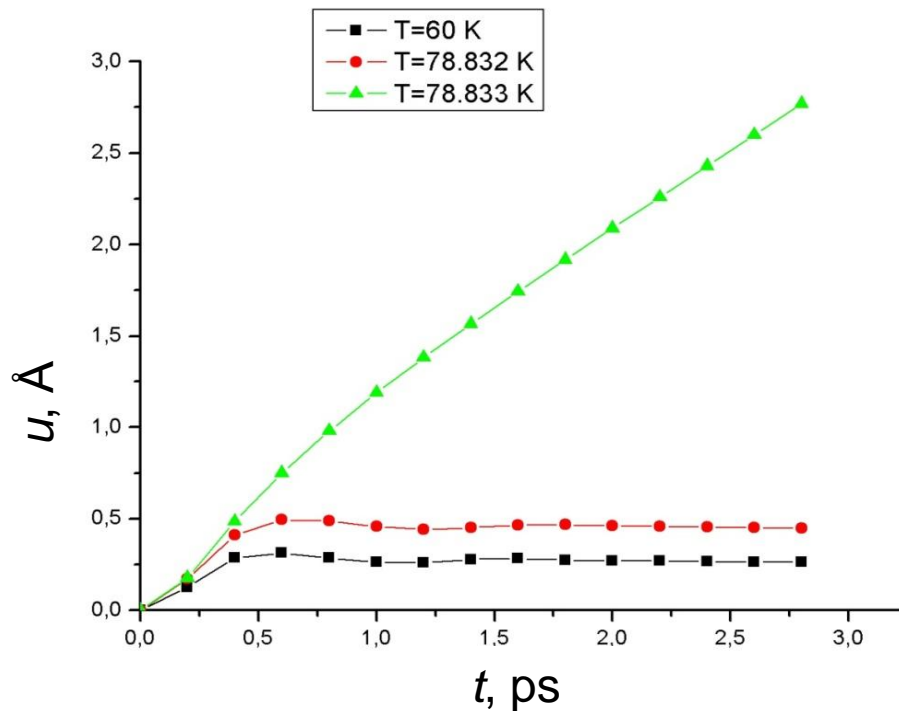
$$E_0[n(\mathbf{r})] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{Ne}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_{\text{H}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n]$$

- Электронная структура рассчитывается путем самосогласованного решения возникающих при этом уравнений Кона–Шэма.
- Моделирование выполнялось в NVT -ансамбле, температура контролировалась с помощью термостата Нозе–Гувера:

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= -\nabla_I E^{\text{KS}} - M_I \dot{\xi}_1 \dot{\mathbf{R}}_I \\ Q_1^n \ddot{\xi}_1 &= \left[\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_{\text{B}} T \right] - Q_1^n \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \\ Q_k^n \ddot{\xi}_k &= \left[Q_{k-1}^n \dot{\xi}_{k-1}^2 - k_{\text{B}} T \right] - Q_k^n \dot{\xi}_k \dot{\xi}_{k+1} (1 - \delta_{kK}) \end{aligned}$$

Определение температуры плавления

1. MSD $\langle u^2(t) \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |r_n(t + t_0) - r_n(t_0)|^2$

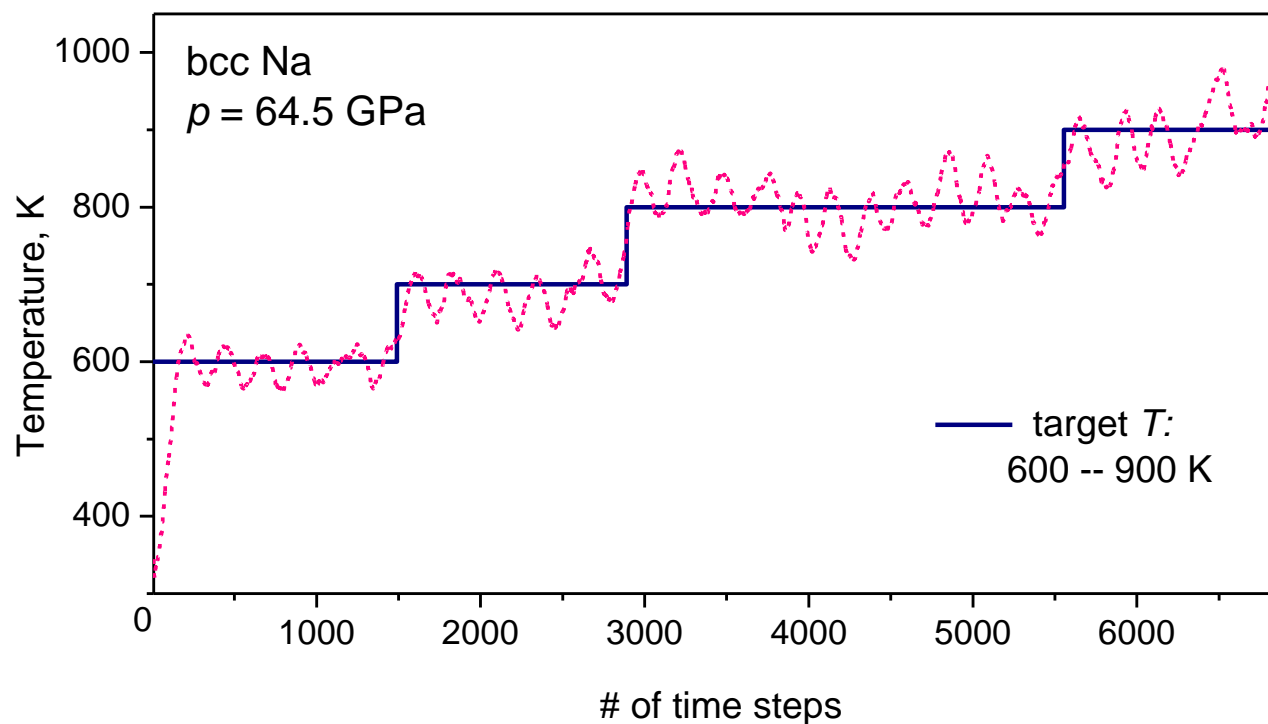


Расходимость среднеквадратичного смещения $u(t)$ атомов при плавлении в системе Леннарда-Джонса

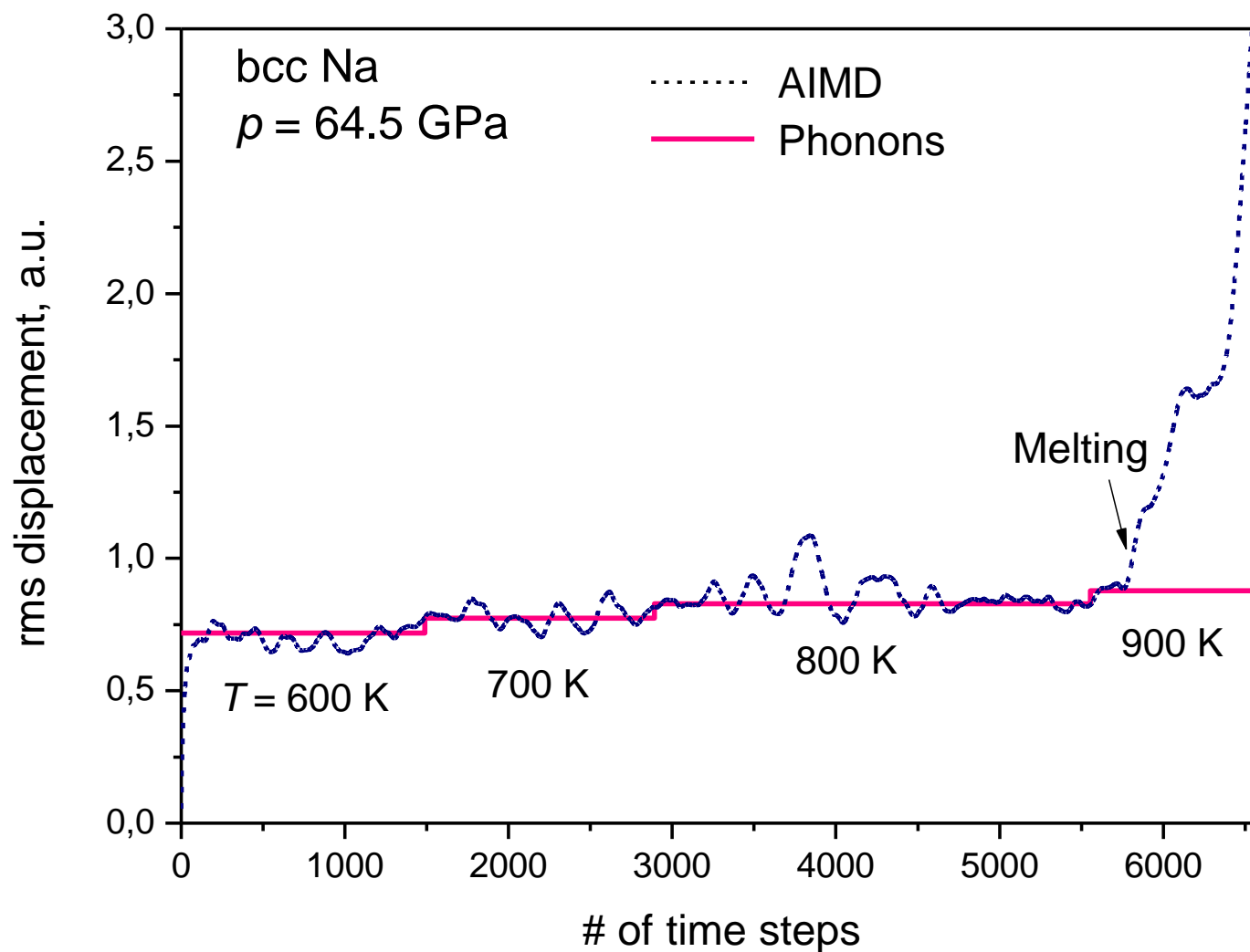
Основные параметры моделирования

- Программа CPMD (<http://www.cpmd.org/>)
- ОЦК Na:
 - 4x4x4 ячейки
 - 128 атомов
 - time step = 150 a.u.
 - (a.u.=0.0241888428 fs)
- ГЦК Na:
 - 3x3x3 ячейки
 - 108 атомов
 - time step = 100 a.u.
- time step $\sim 1/30 T_{\min}$
 T_{\min} – минимальный период колебаний,
 $T_{\min} = 1/\omega_{\text{phonon_max}}$
- Общее количество шагов для каждой точки по давлению: $N \sim 6000$
Время моделирования: $t \sim 20$ ps

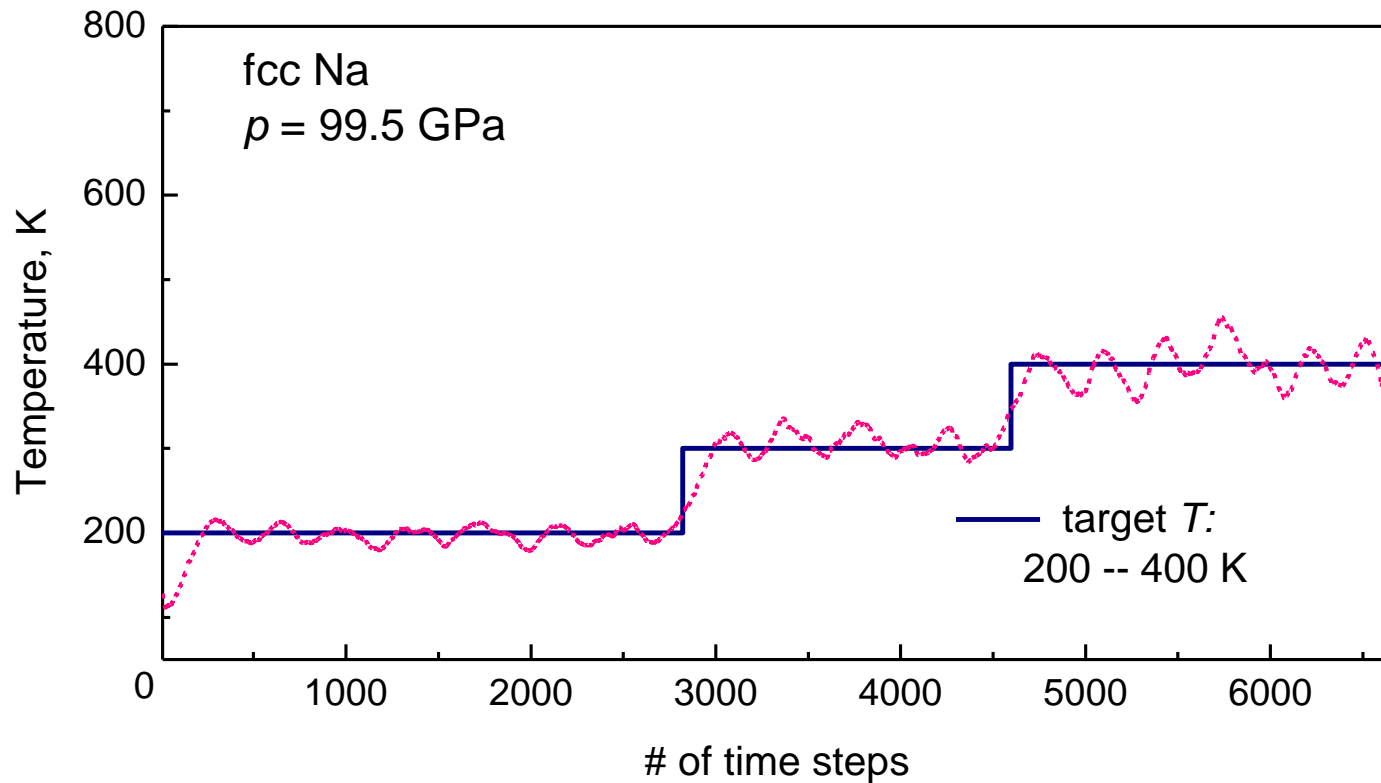
Температура $T(t)$ в ОЦК Na (вблизи перехода в ГЦК фазу)



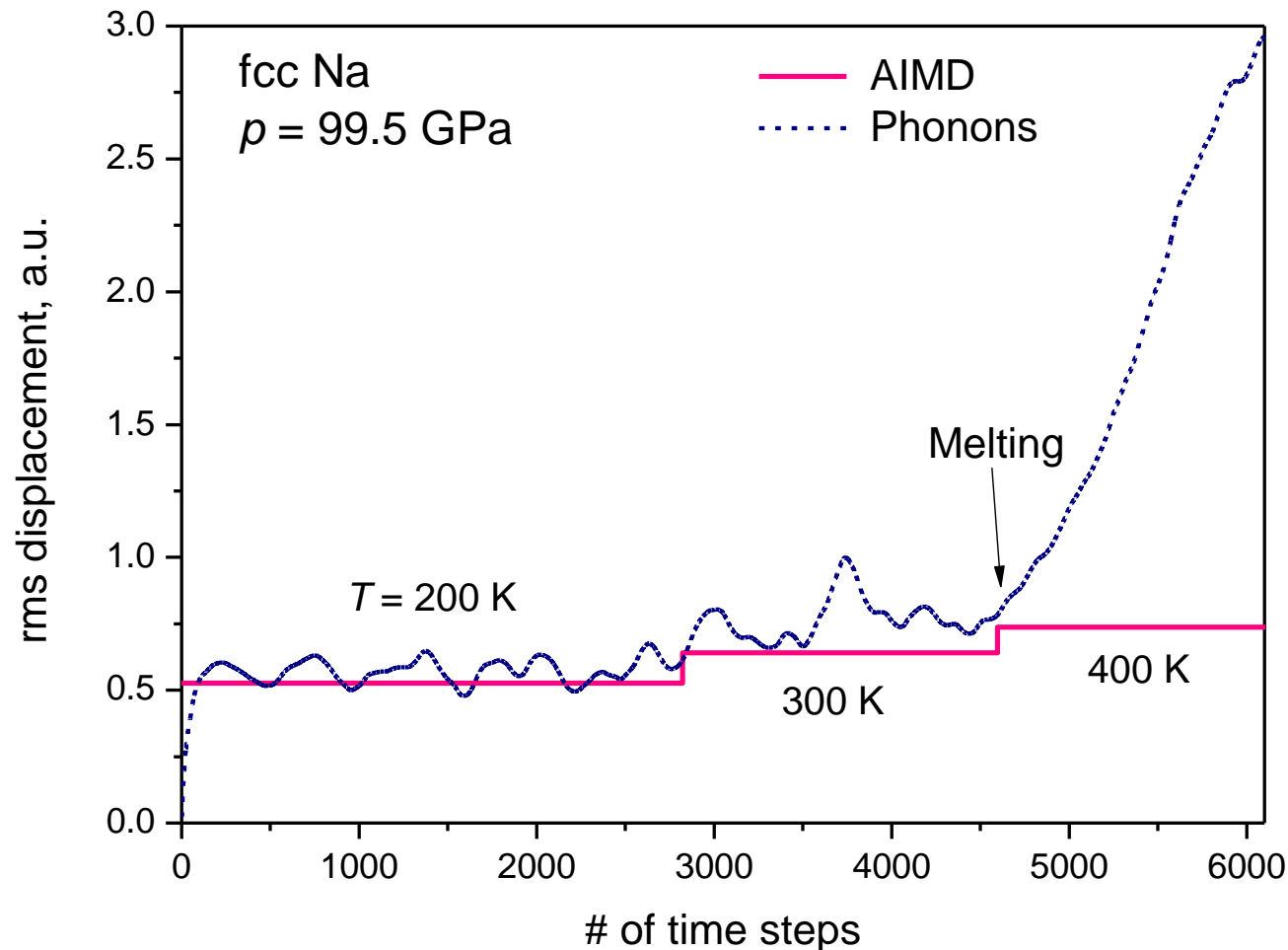
Среднеквадратичное смещение $u(t)$ в ОЦК Na (вблизи перехода в ГЦК фазу)



Температура $T(t)$ в ГЦК Na (вблизи перехода в фазу cI16)



Среднеквадратичное смещение в ГЦК Na (вблизи перехода в фазу cI16)



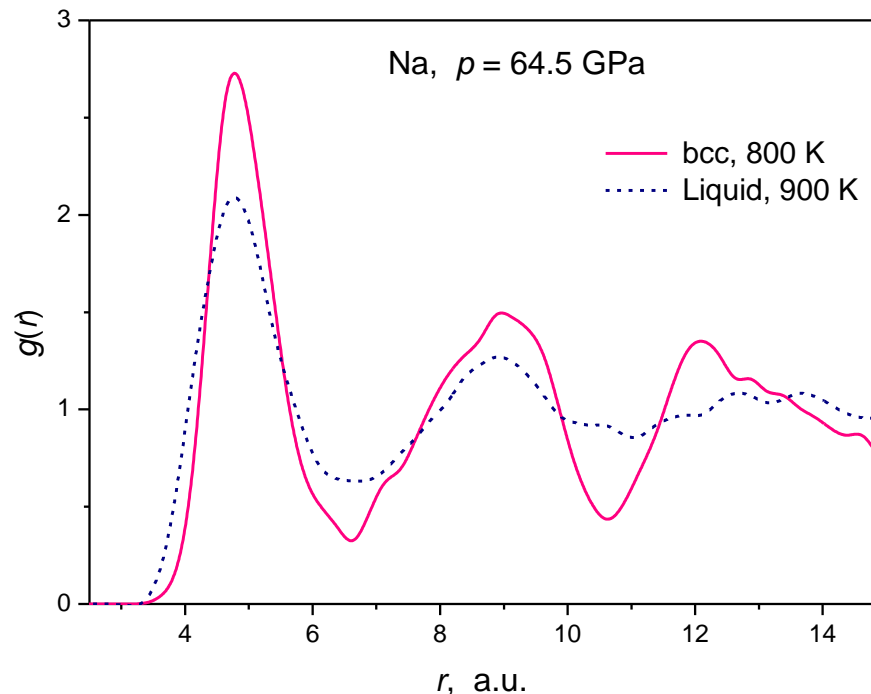
Критерий RMS:

Парная корреляционная функция:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

Плавление наступает при:

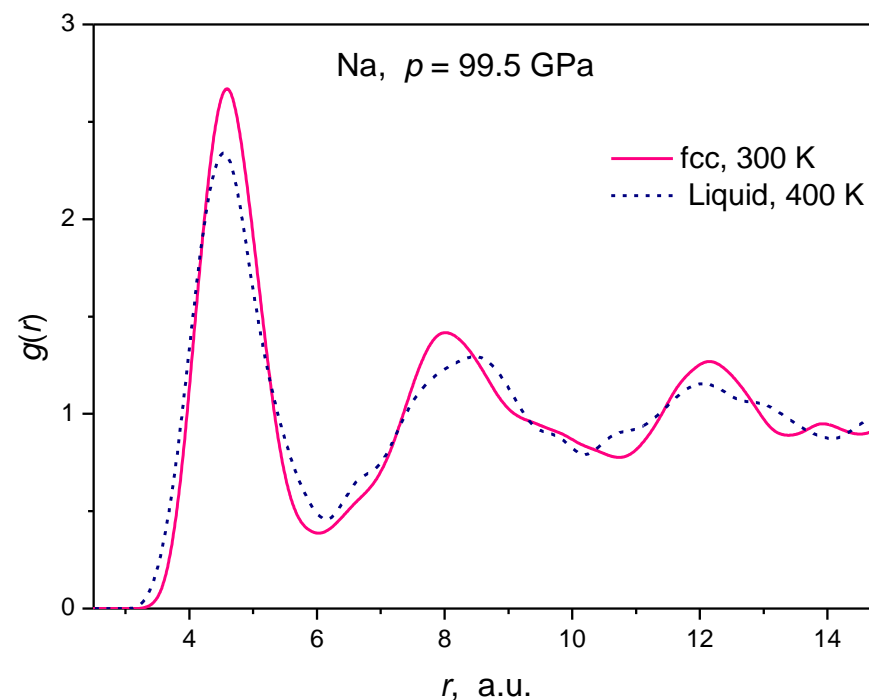
$$\Gamma = g(r_{\min})/g(r_{\max}) = 0.2$$



bcc Na

Solid: $\Gamma = 0.13$

Liquid: $\Gamma = 0.28$

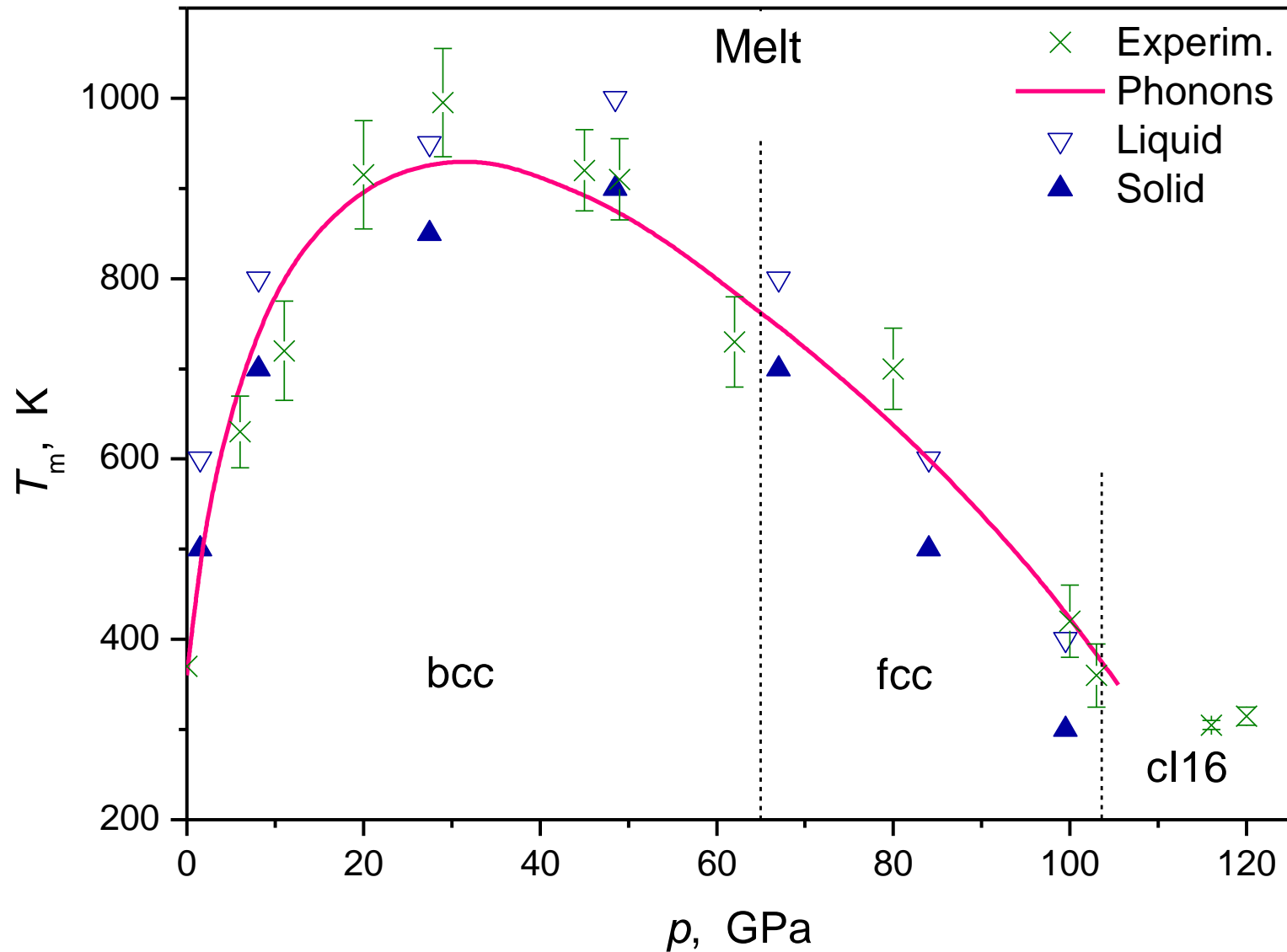


fcc Na

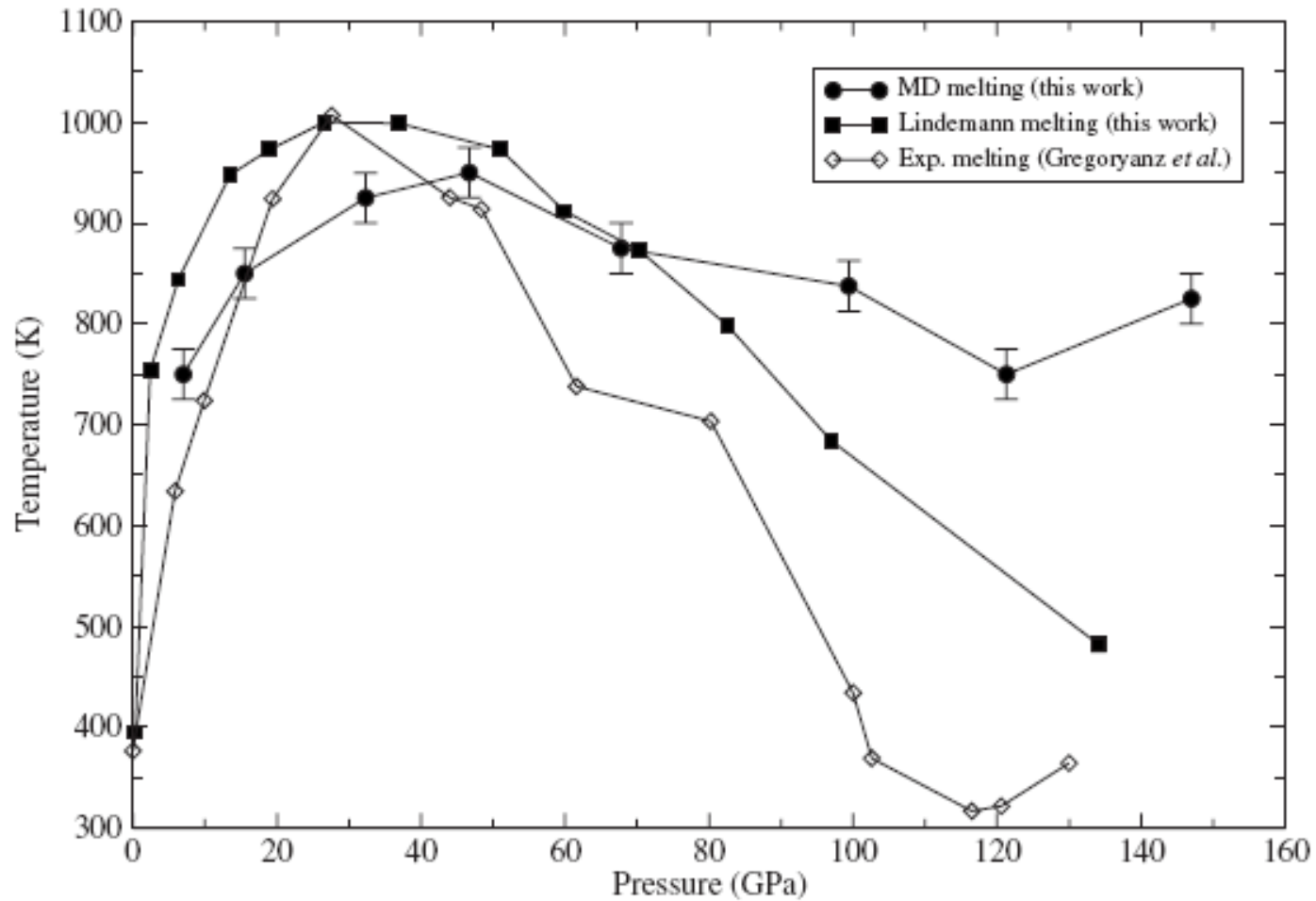
Solid: $\Gamma = 0.15$

Liquid: $\Gamma = 0.22$

Результаты моделирования кривой плавления Na

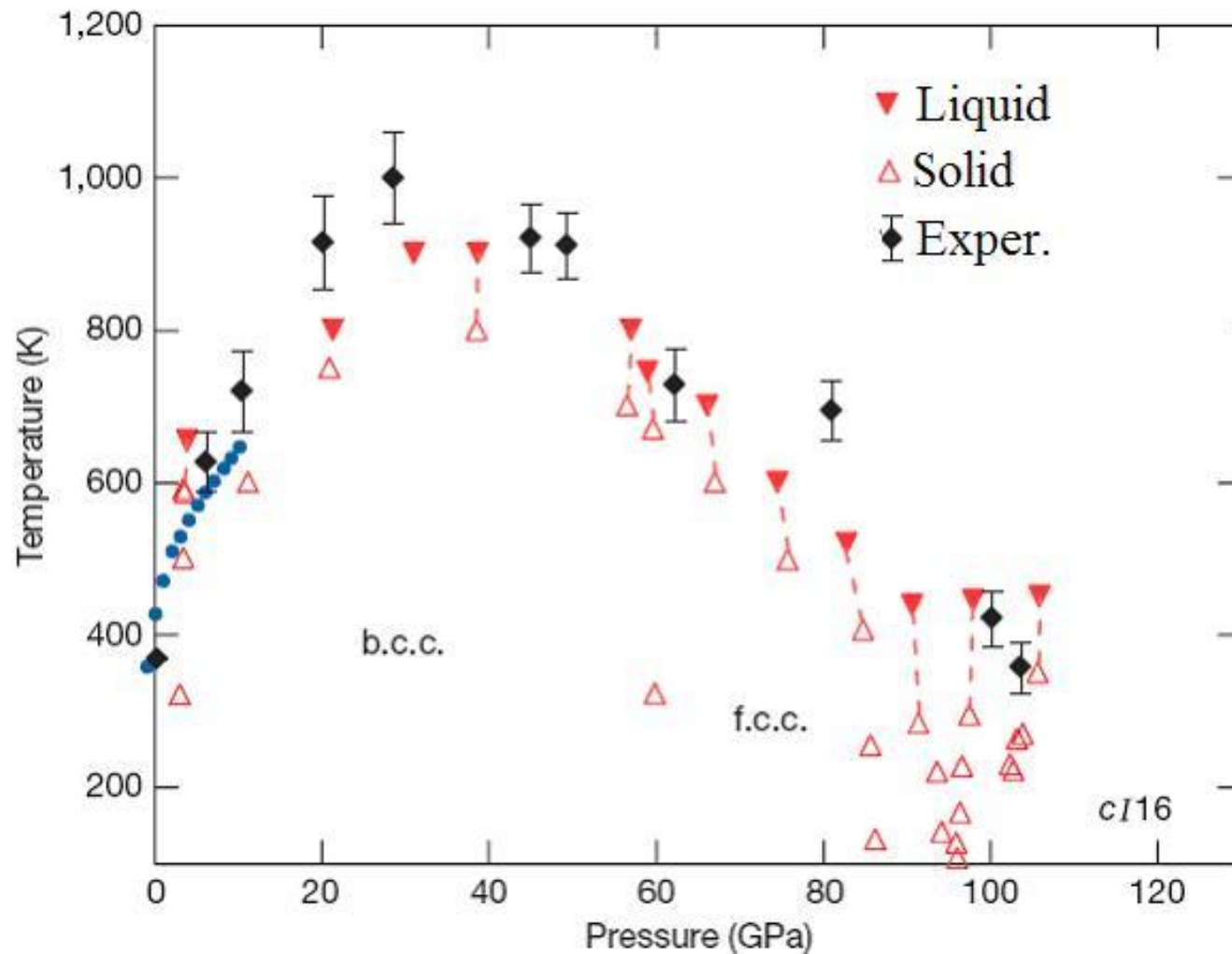


Расчет $T_m(p)$ по критерию Линдемана и численное моделирование с помощью программы VASP



L. Koči, R. Ahuja, L. Vitos et al. *Phys. Rev. B* **77** 132101 (2008)

Численное моделирование (программа Quantum Espresso)



Динамический структурный фактор

Парная корреляционная функция.

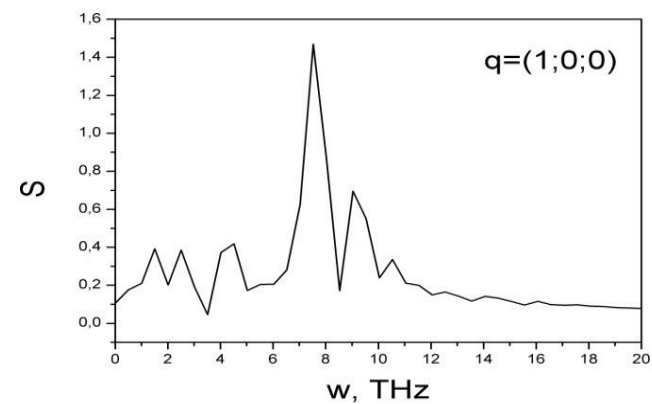
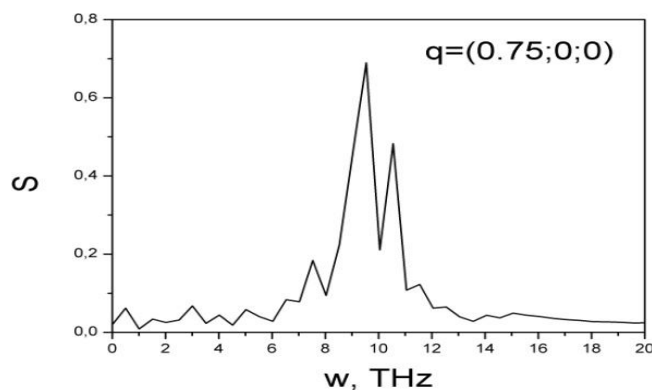
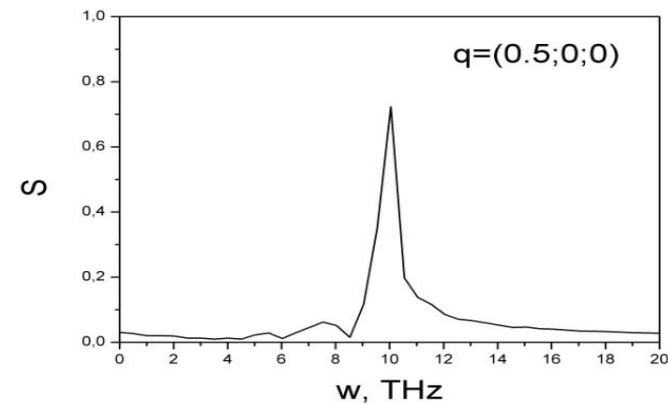
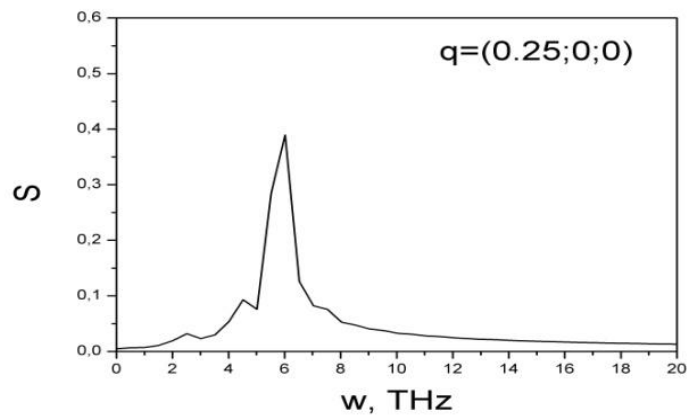
$$G(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle e^{i \cdot \mathbf{k} \mathbf{R}'} e^{-i \cdot \mathbf{k} \mathbf{R}} \rangle$$

Динамический структурный фактор

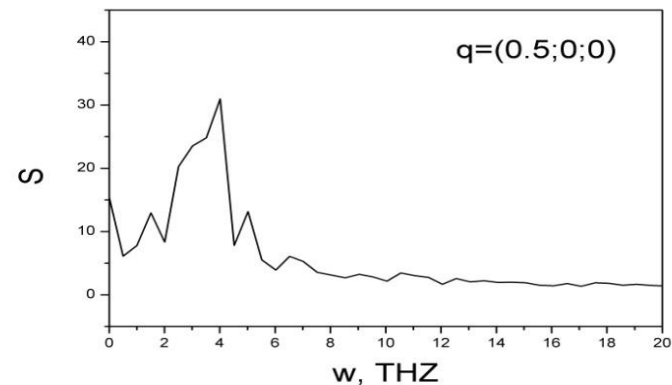
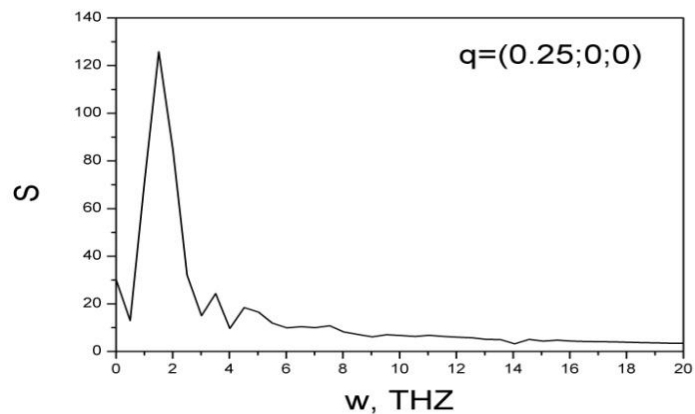
$$S(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i \omega t} \langle e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)} \rangle$$

Расчет динамического структурного фактора

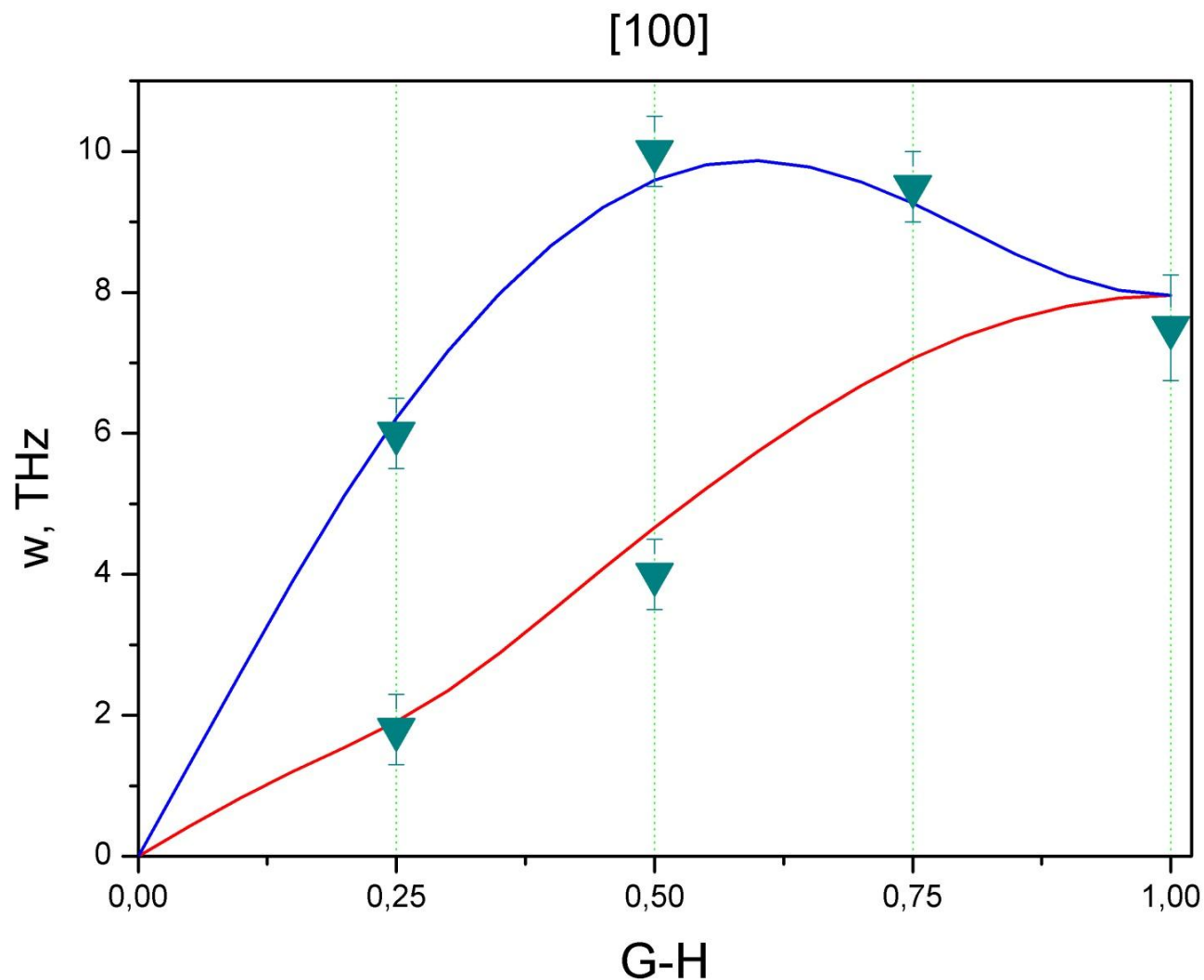
Продольная
мода [100]



Поперечная
мода [100]



Сравнение фононных спектров, полученных в динамике решетки и из динамического структурного фактора в мд расчетах



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- В результате численного моделирования свойств Na при высоких давлениях и температурах ($T \sim T_{melt}$) методом первопринципной молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера показано, что:
- Среднеквадратичные отклонения атомов близки к величинам, полученным нами ранее в первопринципных расчетах фононных спектров Na в квазигармоническом приближении. Это предполагает малость эффектов реального ангармонизма в натрии вплоть до температуры плавления.
- Полученная при моделировании кривая плавления $T_m(p)$ натрия в ОЦК и ГЦК фазах хорошо согласуется с результатами наших расчетов в квазигармоническом приближении, а также с экспериментальными данными.
- Расчет кривой плавления с помощью критерия через парную корреляционную функцию дает такие же результаты.
- Начаты расчеты динамического структурного фактора для определения влияния ангармонизма на дисперсию фононных частот.

Спасибо за внимание